

PC-8926  
9/19

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-529274

(P2002-529274A)

(43) 公表日 平成14年9月10日 (2002.9.10)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 3 2 B 5/24

B 3 2 B 5/24

4 F 1 0 0

A 6 3 B 69/00

5 1 2

A 6 3 B 69/00

5 1 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2000-580837(P2000-580837)  
(86) (22) 出願日 平成11年11月5日(1999.11.5)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年5月1日(2001.5.1)  
(86) 国際出願番号 PCT/GB99/03667  
(87) 国際公開番号 WO00/27632  
(87) 国際公開日 平成12年5月18日(2000.5.18)  
(31) 優先権主張番号 9824320.7  
(32) 優先日 平成10年11月6日(1998.11.6)  
(33) 優先権主張国 イギリス (GB)  
(31) 優先権主張番号 9907489.0  
(32) 優先日 平成11年3月31日(1999.3.31)  
(33) 優先権主張国 イギリス (GB)

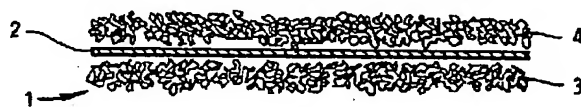
(71) 出願人 ストラクチュラル ポリマー システムズ  
リミテッド  
イギリス国, アイル オブ ワイト ビー  
オー30 5ダブリュユー, ニューポート,  
セイント クロス ビジネス パーク (番  
地なし)  
(72) 発明者 ネス, デリク  
イギリス国, アイル オブ ワイト ビー  
オー30 5ダブリュユー, ニューポート,  
セイント クロス ビジネス パーク (番  
地なし)  
(74) 代理人 弁理士 伊東 忠彦 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形材料

(57) 【要約】

樹脂材料の層 (2) を含み、その少なくとも1つの面で  
繊維層 (3、4) に結合する多層成形材料 (1) を記載  
する。多層材料 (1) を形成する方法もまた記載する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂材料の層と、該樹脂層の少なくとも1つの面で繊維層に結合する多層成形材料。

【請求項2】 第一の繊維層は、前記樹脂層の上面に結合し、第二の繊維層は、前記樹脂層の下面に結合する請求項1記載の多層成形材料。

【請求項3】 前記第一及び第二の繊維層は、同じ材料から形成される請求項2記載の多層成形材料。

【請求項4】 前記第一及び第二の繊維層は、異なる材料から形成される請求項2記載の多層成形材料。

【請求項5】 前記又はそれぞれの繊維層は、前記樹脂層の表面に固有の粘着性によって所定の場所に保持される請求項1乃至4のいずれか1項記載の多層成形材料。

【請求項6】 前記又はそれぞれの繊維層は、樹脂によって部分的に含浸される請求項1乃至4のいずれか1項記載の多層成形材料。

【請求項7】 前記少なくとも一つの繊維層の外面の一方又は両方に粘着性付与剤/結合剤を適用した請求項1乃至6のいずれか1項記載の多層成形材料。

【請求項8】 前記繊維層は、連続である請求項1乃至7のいずれか1項記載の多層成形材料。

【請求項9】 前記繊維層は、不連続である請求項1乃至8のいずれか1項記載の多層成形材料。

【請求項10】 前記樹脂系は、熱硬化性重合体である請求項1乃至9のいずれか1項記載の多層成形材料。

【請求項11】 前記熱硬化性重合体は、エポキシ化合物、ポリエステル、ビニルエステル、ポリイミド、シアン酸塩のエステル、フェノール系、及びビスマレイン酸イミド系、該化合物群の変性物及び混合物から選択される請求項10記載の多層成形材料。

【請求項12】 前記又はそれぞれの繊維層は、ガラス繊維、炭素繊維、ポリエチレン繊維、アラミド繊維、天然繊維、又は変性した天然繊維から形成される請求項1乃至11のいずれか1項記載の多層成形材料。

【請求項13】 前記繊維層又は前記複数の繊維層の繊維は、単一方向である請求項1乃至12のいずれか1項記載の多層成形材料。

【請求項14】 前記材料の1つ以上の層は、プリプレグである請求項1乃至13のいずれか1項記載の多層成形材料。

【請求項15】 前記材料は、プリプレグである請求項1乃至14のいずれか1項記載の多層成形材料。

【請求項16】 請求項1乃至15のいずれか1項記載の多層成形材料を含む境界層の製造において使用される多層成形材料。

【請求項17】 織物の繊維層は、一方の面に結合し、織物でない繊維層は、反対の面に結合する請求項16記載の境界層の製造において使用する多層成形材料。

【請求項18】 前記樹脂層と接触して前記又はそれぞれの繊維層を配置することによって請求項1乃至17のいずれか1項記載の多層成形材料を形成する方法。

【請求項19】 加えて繊維層を樹脂層に部分的に圧縮するステップを含む請求項18記載の方法。

【請求項20】 請求項1乃至17のいずれか1項記載の成形材料から製造される、又は請求項18乃至19のいずれか1項記載の方法に一致して作られる製造品。

【請求項21】 前記成形材料は、型と接触して配置され硬化することができる請求項20記載の製造品を形成する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は成形材料に関する。特に、成形品に補強を与えるような、その構造中に繊維を含む複合の成形材料に関する。

## 【0002】

歴史的に、型は単独の又は繊維で補強された樹脂から形成される。しかしながら、原則として製造物は満足であるが、繊維が存在する場合には、補強繊維に対する樹脂の割合を制御することは困難であり、それゆえ製造される製造物の品質は一貫していなかった。それゆえに加工過程は、樹脂の供給者が成形品の製造者に“プリプレグ”として知られる樹脂含浸補強材を供給するように、改良された。それゆえ、型製造業者は、繊維に対する樹脂の割合が一定であることを確信して樹脂含浸材料から成形品を製造できる。このように本発明は特にプリプレグを予備形成することに向けられる。

## 【0003】

従来“プリプレグ”は、樹脂の基盤に嵌め込まれた繊維で構成され、例えばシート、ストリップ(strip)、または連続的なロールの形態で与えられ、成形品を形成するために硬化される樹脂よりも先に型と接触して配置できる、繊維複合材料であると理解される。プリプレグは単一方向の繊維で構成してもよく、又は繊維は多方向でもよい。使用においては、プリプレグのいくつかの層は積層物の製品を形成するための硬化より先に積層してもよい。

## 【0004】

プリプレグの最も基本的な形態は、プリプレグのテープまたはストリップである。これらのテープ又はストリップは、樹脂によって一緒にまとめた単一方向の織物でない繊維からなる。これらのテープは、直線状の繊維が最終的な型に良好な機械的性能を与えるので興味深い。さらに繊維の良好な充填は積層物に必要な樹脂の量を減少させる。しかしながらこれらのテープがその厚みを通してほとんど多孔性を持たないので、多くの層が共に使用されるとき、テープやストリップは硬化した積層物に隙間となる相当な体積の空気を閉じ込める。

## 【0005】

本発明の目的のために、プリプレグという言葉は繊維が樹脂に嵌め込まれた複合材料だけでなく、それら繊維がその樹脂に接触するようなものにも言及するために使用される。

【0006】

どのように形成されても、このようなプリプレグが厚い積層物製品を製造するために積層されるときには、ある欠点や不利益が生じ得る。厚い積層物製品は一般的に2mm以上の、好ましくは4mm以上の、また40mmに達しても良い厚みをもつと理解される。

【0007】

このような厚い製品の特に不利な点は、成形材料の層の中に、又は隣接した層の間に、空気が閉じ込められ得ることである。積層物の内部、間、又は内部及び間の空気は、完成した硬化製品の中に形成される隙間になりうる。このような隙間は、機械的性能を減少させる積層物を結果として生じ、複合材料の早期破損になり得る。

【0008】

このような隙間の発生を減少させるために多くの技術が提案されてきた。そのような方法の一つは、さらなる成形材料の層が最初の段階で形成される積層物の上に積まれる前に、少数の層が型に積まれ真空を用いて固化されるような頻繁な真空によるデバルキング (debulking) の技術がある。しかしながら、この方法は隙間形成の問題を何とか処理するかもしれないが、2から5%の隙間の含有量は通常まだ存在すると思われる。さらに真空によるデバルキングの技術は、いくらか効果的ではあるが、激しい労働であり、それゆえにコストがかかり、よって望ましくない。

【0009】

隙間形成の問題は、重量の重い材料、例えば1200 g/m<sup>2</sup> のガラス繊維の単一方向性テープ、が型の製造に使用されるときに、特に悪化する。型の製造において重量の重い材料を使用することは、その使用は完成品をより少数の層から製造することを可能にし、それによって労力と材料の両方のコストを減少させるので、望ましいと理解される。しかしながら、ここでこの種の重量の重い材料が

使用されると、そのような材料は一般的にその厚みを通して空気の移動に対して不浸透なので、隙間形成が特に一般的に起こる。

#### 【0010】

積層物を組み立てる時にプリプレグの層の間に乾燥した補強層を差し挟むことで隙間形成の問題を減少させることができると提案されている。しかしながら、この技術は何とか隙間形成の問題を処理する方向に向かうが、乾燥した補強層の存在が、完成品の相対的な樹脂含有量を減少させ、完成品の強度に有害な効果をもつ場合もある。プリプレグに追加の樹脂を与えることでプリプレグから乾燥した補強層までの樹脂の欠除を補償することは可能であるが、このような樹脂含有量を増加させた材料は、それらの高い粘着性及び低いドレイプ性のために扱うことが困難である。積層物の至るところで樹脂の豊富なプリプレグと乾燥した層の完全な一致がある、又は樹脂の豊富な若しくは乏しい領域が結果として生じることはまた重要である。

#### 【0011】

我々は今回、前述の問題が樹脂材料の層及びその少なくとも1つの面に繊維層が結合した層からなる多層成形材料の提供によって解決できることを発見した。

#### 【0012】

このように、本発明の最初の様相に従って、樹脂材料の層とその少なくとも1つの面に繊維層が結合した層からなる多層成形材料が提供される。

#### 【0013】

繊維層は任意の適切な手段によって樹脂層に取り付けられてもよい。繊維層は、樹脂層の表面に固有の粘着性によって所定の場所に保持されてもよい、又は、一つの代替の配置において、繊維層を樹脂層の樹脂によって部分的に含浸してもよい。

#### 【0014】

本発明の成形材料はそれ自体プリプレグであってもよい。

#### 【0015】

特に好ましい具体例においては、多層成形材料は3つの層からなり、ここで中央の樹脂層はどちらか一方側に結合した繊維層をもつ。

## 【0016】

一つの代替の配置において、多層成形材料は5つの層からなり、2つの外側の層は乾燥した繊維層であり、それぞれその内面で樹脂のフィルム層に取り付けられる。樹脂フィルム層は、それ自体、中心の（第5の）層を形成するさらなる乾燥した繊維層に取り付けられる。この多層成形材料における樹脂層は異なる樹脂から形成されてもよい。

## 【0017】

また、乾燥した繊維層を樹脂フィルム層に取り付けて、より大きな多層構造を形成してもよい。またこの多層材料における樹脂フィルム層を異なる樹脂から形成してもよい。

## 【0018】

多層成形材料の一つまたはそれ以上の層は従来のプリプレグでもよい。

## 【0019】

このように、一つの特に好ましい具体例において、成形材料の外表面は樹脂から遊離しており、それゆえに2つの繊維層の存在によって接触面に対して乾燥しており、それゆえに容易に扱うことができる。

## 【0020】

一つの代替の配置において、多層成形材料には、少なくとも一つの面に適用される粘着付与剤または結合剤の材料があってもよい。

## 【0021】

少しも理論に束縛されることを望まないが、本発明の材料は単独で、又は本発明の成形材料であるさらなる層とともに積層して、又は従来のプリプレグである層と積層して使用するとき、本発明の材料の繊維層は、従来の系の乾燥した補強層と同様の様式で働き、捕捉した空気を積層物の外に通すことを許すと考えられる。

## 【0022】

本発明の成形材料から製造される製品、又は本発明の成形材料を含む製品に対する隙間の含有量は一般的に2%以下であり、通常0.5%以下である。

## 【0023】

本発明の配置における一つの特別な利点は、多層成形材料に存在する樹脂の量を、材料を硬化する時に樹脂の正確な量が乾燥した繊維層に流れ込み硬化する樹脂含有量に減少が無いように、制御することができる。

【 0 0 2 4 】

本発明の成形材料が驚くべきことに、従来の成形材料にまさる多くの利点を提供する。本発明の一つの特別な利点は、成形材料は、従来の成形材料のそれと比較するときにより曲げ易い、すなわち改良されたドレイプ性をもち、それゆえにより複雑な型の製造に使用できるような、改良された取り扱い性能を示すことである。繊維の重量が  $3500 \text{ g/m}^2$  である本発明の成形材料は繊維の重量が  $1700 \text{ g/m}^2$  である相当の従来のプリプレグよりもよいドレイプ性をもつことを発見した。

【 0 0 2 5 】

さらに、本発明の成形材料は、型の細部にわたってブリッジする (bridge) ことに著しく低い傾向を示すことを発見した。少しも理論に拘束されることを望まないが、我々は、これは固化及び硬化段階の間に層が互いの上を滑る能力によると考えられる。さらにたとえブリッジング (bridging) が起こらなくても、本発明の成形材料は、積層物中の隙間を放っておくよりもむしろ全てのブリッジした領域を樹脂で埋める傾向がある。また、少しも理論に拘束されることを望まないが、我々は、これは潜在的な隙間が本発明の材料の優れた空気の輸送性能によって排出され、このように、空気を捕捉しないので、樹脂が潜在的な隙間を埋めることができるという事実によると考えている。この方法により高品質の完成品を得てもよい。このことは、成形材料によって成形面をブリッジングすることによる角のような複雑な成形面における型の面に不完全さが認められてもよい場合に、従来の材料とは対照的である。それゆえに、従来到達し得たものよりも複雑な形状の製品において本発明の成形材料を使用することが可能である。

【 0 0 2 6 】

真空固化のもとで加工される従来のプリプレグにおいて、プリプレグの製造の間、一般的に必ずしも完全に最後まで湿らず、完成品の弱い領域になる場合もあるので、補強繊維の乾燥領域を避けることは重要である。しかしながら本発明の



成形材料を使用する場合には、プリプレグの製造の間、繊維層は明らかに最後まで湿らないが、加工の間に完全に最後まで湿る。

【 0 0 2 7 】

本発明の改良された成形材料がこれらの改良された性能を示すので、従来のプリプレグ技術の使用で可能であったものより重い重量のプリプレグを使用することが可能である。従来の技術で、重い重量のものが製造される時でさえ、それらは取り扱うことが困難であり、またそれゆえに好ましくない。しかしながら本発明の成形材料は改良されたドレイプ性能を示すので、より重い重量のプリプレグさえも容易に取り扱える場合もある。

【 0 0 2 8 】

任意の適切な熱硬化性樹脂を本発明の成形材料の製造に使用してもよい。特に適切な樹脂系はエポキシ化合物、ポリエステル、ビニルエステル、ポリイミド、シアン酸のエステル、フェノール系、及びビスマレイン酸イミド系を含む。適切なエポキシ樹脂はビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、及びN-グリシジルエーテル、グリシジルエステル、脂肪族及び脂環式グリシジルエーテル、アミノフェノールのグリシジルエーテル、任意に置換されたフェノールのグリシジルエーテル、(メタクリル酸グリシジル、アクリル酸エポキシ、アクリル酸ヒドロキシのような)メタクリル酸エステル群(methacrylate groups)を含む単量体、及びその混合物を含む。また前述の熱硬化性重合体の変性した混合物も含む。これらの重合体は典型的に、ゴムや熱可塑性プラスチックの添加によって変性する。

【 0 0 2 9 】

任意の適切な触媒を使用してもよい。触媒は使用する樹脂に対応するように選択する。エポキシ樹脂に使用される一つの適切な触媒はジシアンジアミド硬化剤である。その触媒を促進してもよい。ジシアンジアミド触媒を使用する場合には、置換された尿素を促進剤として使用してもよい。適切な促進剤は、Diuron、Monuron、Fenuron、Chlortoluron、トルエンジシアン酸塩のビス尿素及び他の置換された同族体を含む。エポキシ硬化剤はDapson(DDS)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、BF<sub>3</sub>-アミン錯

体、置換されたイミダゾール、促進された酸無水物、メターフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、芳香族ポリエーテルアミン、脂肪族アミン付加物、脂肪族アミン塩、芳香族アミン付加物及び芳香族アミン塩から選択してもよい。また、アクリル酸塩を含む系に適切なものは機能的に、光照射でルイスまたはブレンステッド酸を遊離させるようなUV光開始剤 (photoinitiator) である。例として、テトラフルオロホウ酸塩又はヘキサフルオロホウ酸塩のような陰イオンを所有するトリアリールスルホニウム塩を含む。

#### 【 0 0 3 0 】

樹脂系はまた、硬化剤のような型の製造に関連する添加剤を含んでもよい。完成した型に変化を与えるために、色素、UV安定化剤、かび防止、抗菌および難燃剤のような他の添加剤を含んでもよい。どのような添加剤が加えられたとしても、硬化や固化の段階の間、樹脂の粘度が十分に低いことを確実にすることは重要である。もしそうでないと、乾燥した層を最後まで湿らせないと考えられる。

#### 【 0 0 3 1 】

繊維層又は複数の繊維層を任意の適切な繊維から形成してもよい。適切な繊維は、ガラス繊維、炭素繊維、及びポリエチレン繊維やアラミド繊維のような重合繊維を含む。適切なガラス繊維はE-ガラス、S-ガラス、C-ガラス、T-ガラス、又はR-ガラスから作られるものを含む。適切なアラミド繊維は、登録商標KEVLAR及びTWARON HMで販売されるものを含む。完成品に意図される使用によって性能が要求される場合には、飛行物体等級 (Ballistic grade) のアラミド繊維を利用してもよい。また黄麻や麻のような有機繊維及び変性した有機繊維も使用してもよい。

#### 【 0 0 3 2 】

繊維層はただ1種類の繊維から成っていてもよく、又、繊維層で異なる種類の繊維を兼備していてもよい。

#### 【 0 0 3 3 】

繊維は単独で、又は組み合わせで用いてもよい。繊維を、薄織物、刻んだストランドマット、連続なマット、織り物の布、縫い物の布、又は単純な粗紡の形態

で使用してもよい。任意の適切な繊維の大きさを使用してよい。特に好ましいのは、単繊維の直径が 5 から 13  $\mu\text{m}$  及び 11 から 136 テックスである E-ガラスの紡績糸、又は単繊維の直径が 10 から 16  $\mu\text{m}$  及び 600 から 2400 テックスである E-ガラスの紡績糸である。繊維材料は樹脂層上に置く前に予備成形してもよく、又は代わりに、束ねてない繊維を単純に樹脂層上に置いてもよい。

#### 【 0034 】

特に好ましい配置では、繊維はそれらが単一方向であるように配置される。本発明の成形材料が樹脂層の向い合う面に結合する 2 つの繊維層からなる場合は、繊維層は同じ方向に、又は異なる方向に向きを合わせてもよい。特に、サンドイッチ材料のスキン層の繊維方向は、 $0^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $0^\circ/90^\circ$ 、 $+/-45^\circ$ 、準等方的または  $0^\circ/+45^\circ/-45^\circ$  でもよい。

#### 【 0035 】

樹脂層の粘着性能は、本発明の好ましい様相において、所定の位置でどのように形成されても繊維層を保持するのに十分である。1 つの代替の配置において、繊維は、粘着性を改良するために樹脂層の中に部分的に圧縮してもよい。他の代替の配置において、繊維層は樹脂層に対してある粘着性によって保持してもよい。その粘着性は、その製品の製造中に樹脂の繊維層への移動を妨げないことが理解される。

#### 【 0036 】

一つの代替の配置では、粘着付与剤及び/又は結合剤の材料を多層成形材料の片面又は両面に適用してもよい。好ましくは粘着付与剤/結合剤を遮光 (light-covering) として適用する。典型的に、粘着性付与剤/結合剤を繊維の重量の 0.5 % から 7 % までの量で適用してもよい。

#### 【 0037 】

粘着性付与剤/結合剤の存在は多くの機能に役立つ。第一に、材料の表面にある程度の粘着性を与えてもよく、それによって材料の隣接した層が加工の間互いに保持する助けとなる。

#### 【 0038 】

第二に粘着性付与剤/結合剤の存在は繊維層を安定化することに役立ち、それ

によってプリプレグの面の保全性を改良する。改良されたプリプレグの面上の繊維層が、織物の又は縫い物の材料よりもむしろ繊維の純粋な粗紡又は粗麻から作られる場合には、このことは特に重要である。この具体例の材料は、取り扱いの性能を改良し、成形に先立つ取り扱いによってより損傷を受けにくい場合もある。

#### 【 0 0 3 9 】

粘着性付与剤/結合剤が存在する場合には、それはまた、interply破壊エネルギーに著しい改善を与えることができるinterply強化剤として役立つ場合もある。

#### 【 0 0 4 0 】

任意の適切な材料を粘着性付与剤/結合剤として使用してもよい。特に適切な材料は高分子量の樹脂を含む。これらの樹脂を単独で、又は強化剤や硬化剤を含む添加剤との組み合わせで使用してもよい。

#### 【 0 0 4 1 】

粘着性付与剤/結合剤を、キャリア溶媒 (carrier solvent) を使用する噴霧、ホットメルト法、又は乾燥粉末の適用を含む、任意の適切な手段によって材料に適用してもよい。特に好適な配置では、粘着性付与剤/結合剤は、単一の被膜よりもむしろ繊維の表面上に個別的な粒子を形成する。粘着性付与剤/結合剤は、製造中、任意の適当な時に、材料に適用してよい。

#### 【 0 0 4 2 】

繊維層における繊維、又は繊維層それ自体の構造の配置は、最終的な完成品に示される、必要な性質に依存して変えてもよい。例えば、製品が高性能の複合の成形道具である場合には、連続的な長さをもつよりもむしろ個別の補強領域を使用することが好ましい。従来、これらの小さな領域は大きさ約  $300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$  である。補強の個別の領域をもつ繊維材料の使用はある範囲の利点を提示するが、それらの使用は激しい労働であるので、それらは過去に製作者によって必ずしも一般的に認められなかった。このことは特に、型の大きさが大きく、数個の層からなる場合である。この点について、例えば、複合の道具の組み立てにおいては、型は約 20 層で作られ、大きさ  $20$  から  $50\text{ m}^2$  である場合もあるこ

とに注意する。

【 0 0 4 3 】

本発明に合致する成形材料は、所望の大きさに繊維材料の部分を樹脂層に置くことによって容易に形成される場合もあることが理解される。このように、本発明のさらなる好ましい様相に従って、その、又はそれぞれの繊維層が繊維材料の個別の部分からなる成形材料を提供する。このように繊維層は不連続であってもよい。

【 0 0 4 4 】

この方法で形成された材料に関する利点は、製作者が単純に材料を広げることができ、例えば、正方形の繊維材料を個々に取りつける必要性が不要となることである。従来の材料とは、これら繊維の個別の領域を伴う材料は道具の輪郭に一致して重なり、隙間の形成を導く型のブリッジング領域の危険性はさらに最小化される。この種の材料にある減少した繊維の長さはまた、完成した積層物に生じる圧力を減少させる。これらの圧力は熱収縮又は硬化収縮に由来し、層間剥離又は道具の形状変化にさえ帰着する。

【 0 0 4 5 】

本発明の成形材料の繊維層を形成するために使用する繊維材料の個別のパネルは、好ましくは  $300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$  の正方形である。成形材料が樹脂層の向い合う面に置かれる2つの繊維層からなる場合には、個別のパネルは、好ましくは、上側の層のパネル間の接合箇所が下側のパネル間のものとずれるように配置される。

【 0 0 4 6 】

本発明の成形材料は、樹脂層がその又はそれぞれの繊維層と接触することにより容易に形成される場合もある。

【 0 0 4 7 】

このようにして、本発明の第二の様相に従って、繊維層が樹脂層と接触して配置されるような上述の本発明の第一の様相と一致する成形材料の形成方法を提供する。繊維層は樹脂層の中に部分的に圧縮してもよい。圧縮は圧縮ローラによって達成される場合もある。

## 【 0 0 4 8 】

本発明の成形材料は任意の適切な方法で作ってもよい。しかしながら、ホットメルト法が特に好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

一つの方法において、触媒及び任意の添加剤と混合した樹脂が、好ましくは、繊維層に接触するより先に、シリコーン化した (siliconised) 紙の基質のようなある支持体の上にコートされる。樹脂は、好ましくは従来のフィルマー (filmer) を使用して基質上にコートされる。このコートは、好ましくは、上昇した温度で基質上に置く。選択される温度は使用する樹脂に依存するが、しかしながら適切な温度は60℃の領域内であると考えられる。

## 【 0 0 5 0 】

支持体上にコートされる樹脂の重量は完成したプリプレグに要求される性質に依存すると考えられる。しかしながら、その重量は一般的に20から1200g/m<sup>2</sup>である。

## 【 0 0 5 1 】

コートされた基質は約5℃の冷えた板上を通過し樹脂の温度を下げてよい。

## 【 0 0 5 2 】

樹脂層の両側に置かれる繊維層をもつ成形材料を形成することが望ましい場合には、いくつかの方法が利用できる。一つの方法においては、2つのプリプレグを上述のように形成し、基質を除去して、次に2つのプリプレグを一緒に置いた樹脂の2つの側面と結合させ、ここで繊維の側面がお互いから離れて置かれ、それらが結果として生じるサンドイッチの外面にあるようにする。2つの樹脂層を一つにするときには、結果として生じる成形材料は、それぞれの面で繊維層に結合する中央の樹脂層をもつ。

## 【 0 0 5 3 】

一つの代替の配置において、樹脂層及び上述のように製造された一つの繊維層からなる成形材料をひっくり返して乾燥した繊維層の上に置くようにし、支持体を除去して、次にある繊維層を露出した樹脂の面の上に置いてもよい。

## 【 0 0 5 4 】

他の方法では、キャリアの布又は薄織物は樹脂のフィルムで両面にコートし、乾燥した繊維層は樹脂フィルムのそれぞれの面に結合する。

【 0 0 5 5 】

さらに代替の方法では、繊維層は支持体として置かれ、次に樹脂層をその上にコートする。第二の繊維層を容易に露出した面上に置いてよい。

【 0 0 5 6 】

加工過程は機械化してもよく、又バッチプロセス又は連続過程としてもよい。

【 0 0 5 7 】

一度本発明の成形材料を形成すると、それを伸ばしてもよい。ある差し挟み材料を使用してもよい。特に適切な差し挟み材料は、ポリエチレンの差し挟みである。

【 0 0 5 8 】

本発明の成形材料は必要とされるまで、容易に保管してもよい。貯蔵寿命は樹脂系に依存すると考えられる。材料は 0 以下の温度で貯蔵するのが好ましい（最も好ましいのは  $-18^{\circ}\text{C}$  から  $-4^{\circ}\text{C}$  である）。周囲の温度では、樹脂系及び繊維重量に依存して、製品は 5 から 55 日の範囲の貯蔵寿命をもつ。貯蔵寿命の期間の満了後、製品はまだ使用できるが、従来のプリプレグの性能や性質をもつと考えられる。

【 0 0 5 9 】

本発明の、又は本発明の第二の様相と一致して作られた成形材料は、単独で、本発明の成形材料のさらなる層と積層して、又は従来のプリプレグ材料と積層して使用してもよい。材料は任意の適切な方法で加工してもよく、好ましくは高品質の積層物を形成するために真空加工法によって硬化する。

【 0 0 6 0 】

本発明の成形材料のさらなる利点は、厚い断面、すなわち一つが 4 mm 以上の厚みを持ち、好ましくは約 10 mm であるが、中間の固化によるデバルキングの段階を要求しない一つの操作で製造してもよい。

【 0 0 6 1 】

縦の成形面がコートされる場合は、本発明の成形材料の組み合わせは、好まし

くは、従来の材料の高い粘性が本発明の材料を所定の場所に保持することを助けるため、従来のプリプレグとの組み合わせで使用される。代わりに粘着性付与剤/結合剤でコートした本発明の成形材料を使用してもよい。

#### 【 0 0 6 2 】

本発明の成形材料は、プリプレグのテープとの組み合わせでの使用に特に適切である。本発明の材料が隙間の形成を減少させる又は予防さえするようにテープの通気を許すので、本発明の成形材料とプリプレグのテープとの組み合わせは特に有利である。さらに、硬化において繊維が最後まで完全に湿り高品質の積層物が形成されるので、その配置は、乾燥した又は部分的に最後まで湿った繊維をもつ低品質のテープでさえも使用することを許す。

#### 【 0 0 6 3 】

使用において、一度積層物の層を材料の中に置くと、樹脂は硬化する。硬化の計画は、温度が樹脂の粘度が低い点に保たれるように、選択することが望ましい。選択する硬化の計画は使用する樹脂に依存する。

#### 【 0 0 6 4 】

積載した空気を十分に除去することを確実にするため乾燥した繊維層が真空系と接触することを確実にするために注意を払う場合には、本発明の材料の加工において特に改善された結果が得られる。乾燥した繊維層と真空系との間の接触を達成する一つの方法は、従来のものより大きい本発明の成形材料を切断し、次にそれを空気の通気性媒体を通して真空系に結び付けることである。適切な媒体は、織物でない通気性体、織物の通気性体、又は乾燥した繊維のストランド、又は粗麻を含む。適切な織物でない通気性体は  $150 \text{ g/m}^2$  のナイロンのフェルト材料を含む。

必要な場合には、コートを手型に適用してもよい。コートは従来のゲルコート系を含んでもよい。適切なゲルコート系は、様々な充填剤及び色素と合同したエポキシ化合物を含む。ポリエステル又はビニルエステルのゲルコートもまた使用してもよい。

#### 【 0 0 6 5 】

これらのゲルコートが十分な結果を提供する一方で、それらは使用するために



は激しい労働である。我々は今回、型に最も接近した層として使用される本発明の改良された成形材料の使用によって、改良されたコートを得られる場合があることを発見した。改良された成形材料は、一方の面に軽量の織物の布、及び他方の面に織物でない薄物 (tissue) をもつ樹脂層を含む。型に面する織物の布で道具に適用し、従来の成形材料か本発明に合致する成形材料かどちらかで援助されるこの材料は、実質的に小さな穴のない又は表面が多孔質でない高品質な表面を与える。

【 0 0 6 6 】

このように本発明のさらなる様相に従って、各面に繊維層が結合する樹脂層からなる境界層の製造に使用される成形材料を提供する。一つの面に結合する材料は、好ましくは織物の材料であり、反対側の面に結合する層は、好ましくは織物でない。繊維層は、好ましくはガラス繊維から製造される。軽量の繊維層は典型的には  $20 \text{ g m/m}^2$  である。

【 0 0 6 7 】

織物の表面である層は一般的に固化の過程の間に最後まで湿る。任意の適切な織物の布を使用してもよい。しかしながら、特に好ましい配置においては、その材料は良好な光に対する安定性をもち完成した製品の外観を改良するように選択する。

【 0 0 6 8 】

本発明の成形材料を広範囲の製品の製造において使用してもよい。例としては、ボートの船体、帆柱、円材のような海洋産業、機体部分のような航空宇宙産業、自動車、バン、又はトラックの車体のようなモーター産業、サーフボード、セールボード、又は自転車やホッケー用打球棒のような他のスポーツ用品のようなスポーツ産業で使用される製品、及び、複合道具、複合管、又は風力タービンで使用されるもののようなタービン翼のような、他の産業で使用されるもの、を含む。

【 0 0 6 9 】

このように本発明のさらなる様相に従って、本発明の第一の様相の成形材料から製造される、又は本発明の第二の様相に合致して作られる製品の品目を提供す

る。また成形材料がある型と接触して置かれ、次に硬化することが許されるような製品の品目を形成する方法を提供する。

【 0 0 7 0 】

本発明の成形材料を単独で、又は本発明若しくは従来 of 成形材料と一致して成形材料の一つ若しくは多くの層と積層して、使用してもよい。

【 0 0 7 1 】

本発明は今回、例に伴う図表を参照して、例によって記載される。

【 0 0 7 2 】

図 1 は、本発明に従った 3 層の成形材料の図である。

【 0 0 7 3 】

図 2 は、本発明の成形材料の製造に使用する器具の図である。

【 0 0 7 4 】

図 3 は、代替の器具の図である。

【 0 0 7 5 】

図 1 に示すように、本発明の成形材料 1 は、繊維層 3、及び反対の面に置かれる 4 をもつ中央の樹脂フィルム 2 からなる。

【 0 0 7 6 】

使用においては、この材料 1 を道具の表面 4 に置く。その材料は本発明の他の材料、又は従来 of プリプレグと積層してもよい。図 2 に説明される配置において、本発明と一致する成形材料の 2 つの層を従来 of プリプレグ 5 の層で差し挟んでもよい。この積層物は、好ましくは、穴の開いていないフィルム 6、通気性材 7 及び真空フィルム 8 によって囲まれる。この真空フィルム 8 を密閉剤によって道具に対して封をし、硬化の過程の間、真空ライン 10 を通じて空気を除去する。

【 0 0 7 7 】

硬化は、好ましくは、周囲以上の温度で果たされる。

【 0 0 7 8 】

ガラス粗紡 11 を境界線エアブリード (perimeter air bleed) を援助するために利用してもよい。これらのガラス粗紡が特に有利であることは、加工のゼロブリードモード (zero bleed mode) を使用することであつた。ガラス粗紡を

、積層物からの空気の除去を援助するために、穴の開いていないフィルムを通して置く。さらに空気の除去を援助するために、ガラス粗紡をパネルの中央に、穴の開いていないフィルムを通して置く。これらは空気をパネルの中心から抜き取ることを許し、また、積層物の中で本発明の成形材料をz軸と一緒に結合させ、それによってさらに空気の除去を援助する。

#### 【 0 0 7 9 】

サンドイッチ型の積層物を一つの操作で作るときには、芯にエアブリードホール (air bleed hole) をもつことが有利である。これらは空気が下にある積層物から逃げることを許し、このようにして、発泡ブロック (foam block) の下で材料の任意の閉鎖を避ける。また、境界線を囲んだ芯のより低い面におけるソーカット (saw cut) を、芯の縁での任意の閉鎖効果を除去するのに使用してもよい。そのソーカットは典型的に深さ 2 mm、幅 1 mm であり、各 8 cm 間隔では長さ 8 cm で済む。

#### 【 0 0 8 0 】

図 3 に説明される器具は、図 2 と非常に似ているが、大きな積層物に使用するのに適している。

#### 【 0 0 8 1 】

適切な固化の計画は、例えば 4 時間の間 10 ポイズから 100 ポイズのような樹脂の粘度が低く、樹脂が繊維層又は複数の繊維層を最後まで湿らせるのに十分な時間の間低いままである点の温度を保持することを含む。典型的な固化の計画は、25℃から70℃まで上げ、4時間の間70℃に保ち、85℃に上げ、10時間の間85℃に保つ。この計画において典型的な樹脂粘度は、40ポイズに下がり、4時間の保持時間の終わりで100ポイズに上がるにすぎない。70℃又は80℃までの上昇速度は重要ではない。しかしながら、それらは通常0.1から10℃/分の範囲内にある。

#### 【 0 0 8 2 】

##### 例 1

本発明に従うプリプレグは、500 g/m<sup>2</sup> の単一方向であるE-ガラスの繊維の補強材を、430 g/m<sup>2</sup> の樹脂層の向い合う側面に置くことで形成される

。このプリプレグは、30重量%の樹脂含有量である1200E-ガラスの従来のプリプレグのテープの層で差し挟んだ。両方の種類のプリプレグにおいて、使用する樹脂は、SP System of Structural Polymer(Holding)Limited of Isle of Wightから利用できるSP系SE90であった。この樹脂は流動性が高く、85から120℃で硬化し、促進ジシアンジアミド硬化剤によって硬化する非靱性のエポキシ化合物のプリプレグである。SE90プリプレグはエポキシ化合物のプリプレグである。

#### 【 0083 】

積層物を次に、ナイロンの剥離層及び微孔質の剥離フィルム、150gの織物でない通気性材料の層及び不浸透のナイロン真空袋で覆った。

#### 【 0084 】

90%真空を適用し、組み立てた物を周囲の温度から70℃まで0.3℃/分で加熱した。次に温度を4時間の間70℃に保持した。次にその温度を120℃まで上げて、次に1時間の間保持した。次に積層物を周囲の温度まで冷却し、積層物を分解し試験した。

#### 【 0085 】

試験において、乾燥した補強層は完全に最後まで湿っており、積層物には捕捉された空気は無かったことを認めた。

#### 【 0086 】

積層物の隙間の含有量を、空気中及び水中における試料の重量を量ることにより、試料の比重を測定することで決定した。次に積層物を650℃のオーブンの中に入れて、樹脂を燃焼した。重量の欠損及び樹脂並びにガラスの密度より、隙間の含有量が計算される。測定は隙間の含有量が0.25%以下であることを示した。最終的な繊維の体積の割合は56%だった。

#### 【 0087 】

本発明の成形材料が2つ又は3つの層をもつように記載するが、本発明に一致する多層成形材料を、本発明の成形材料のいくつかの層との一緒の組み合わせによる3層以上からなる配列で、製造者に提供してもよいことが理解される。

#### 【 図面の簡単な説明 】

## 【 図 1 】

本発明に従った 3 層の成形材料の図である。

## 【 図 2 】

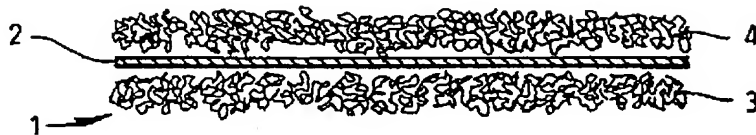
本発明の成形材料の製造に使用される器具の図である。

## 【 図 3 】

代替の器具の図である。

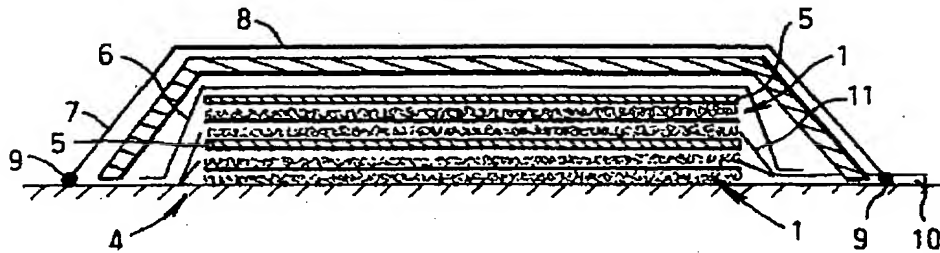
## 【 図 1 】

Fig.1.



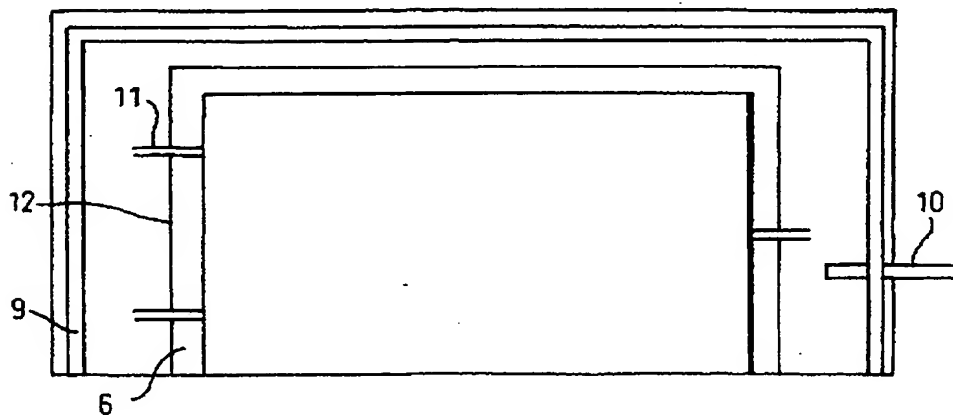
## 【 図 2 】

Fig.2.



## 【 図 3 】

Fig.3.



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成 13 年 8 月 31 日 ( 2001 . 8 . 31 )

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

## 【 補正内容 】

【 発明の名称 】 成形材料

## 【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】 樹脂材料の層と、該樹脂層の少なくとも 1 つの面に結合する繊維層と、を含む予備成形品の多層成形材料において、前記繊維層は、前記材料の加工中に捕捉した空気を前記材料の外部へ通すことが可能である多層成形材料。

【 請求項 2 】 第一の繊維層は、前記樹脂層の上面に結合し、第二の繊維層は、前記樹脂層の下面に結合する請求項 1 記載の多層成形材料。

【 請求項 3 】 前記第一及び第二の繊維層は、同じ材料から形成される請求項 2 記載の多層成形材料。

【 請求項 4 】 前記第一及び第二の繊維層は、異なる材料から形成される請求項 2 記載の多層成形材料。

【 請求項 5 】 前記又はそれぞれの繊維層は、前記樹脂層の表面に固有の粘着性によって所定の場所に保持される請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の多層成形材料。

【 請求項 6 】 前記又はそれぞれの繊維層は、樹脂によって部分的に含浸される請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の多層成形材料。

【 請求項 7 】 前記少なくとも一つの繊維層の外面の一方又は両方に粘着性付与剤及び／又は結合剤を適用した請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の多層成形材料。

【 請求項 8 】 前記繊維層は、連続である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の多層成形材料。

【請求項 9】 前記繊維層は、不連続である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の多層成形材料。

【請求項 10】 前記樹脂系は、熱硬化性重合体である請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載の多層成形材料。

【請求項 11】 前記熱硬化性重合体は、エポキシ系、ポリエステル系、ビニルエステル系、ポリイミド系、シアン酸塩のエステル系、フェノール系、及びビスマレイン酸イミド系、該化合物群の変性物及び混合物から選択される請求項 10 記載の多層成形材料。

【請求項 12】 前記又はそれぞれの繊維層は、ガラス繊維、炭素繊維、ポリエチレン繊維、アラミド繊維、天然繊維、又は変性した天然繊維から形成される請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項記載の多層成形材料。

【請求項 13】 前記繊維層又は前記複数の繊維層の繊維は、単一方向である請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項記載の多層成形材料。

【請求項 14】 前記材料の 1 つ以上の繊維層は、プリプレグである請求項 1 乃至 13 のいずれか 1 項記載の多層成形材料。

【請求項 15】 請求項 1 乃至 14 のいずれか 1 項記載の多層成形材料を含む境界層の製造において使用される多層成形材料。

【請求項 16】 織物の繊維層は、一方の面に結合し、織物でない繊維層は、反対の面に結合する請求項 15 記載の境界層の製造において使用する多層成形材料。

【請求項 17】 前記樹脂層と接触して前記又はそれぞれの繊維層を配置することによって請求項 1 乃至 16 のいずれか 1 項記載の多層成形材料を形成する方法。

【請求項 18】 加えて前記繊維層を前記樹脂層に部分的に圧縮するステップを含む請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】 請求項 1 乃至 16 のいずれか 1 項記載の成形材料から製造される、又は請求項 17 乃至 18 のいずれか 1 項記載の方法に一致して作られる製造品。

【請求項 20】 前記成形材料は、型と接触して配置され硬化することがで

きる請求項 19 記載の製造品を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は成形材料に関する。特に、成形品に補強を与えるような、その構造中に繊維を含む複合の成形材料に関する。

【0002】

歴史的に、型は単独の又は繊維で補強された樹脂から形成される。しかしながら、原則として製造物は満足であるが、繊維が存在する場合には、補強繊維に対する樹脂の割合を制御することは困難であり、それゆえ製造される製造物の品質は一貫していなかった。それゆえに加工過程は、樹脂の供給者が成形品の製造者に“プリプレグ”として知られる樹脂含浸補強材を供給するように、改良された。それゆえ、型製造業者は、繊維に対する樹脂の割合が一定であることを確信して樹脂含浸材料から成形品を製造できる。このように本発明は特に予備成形されたプリプレグに向けられる。

【0003】

従来“プリプレグ”は、樹脂の基盤に嵌め込まれた繊維で構成され、例えばシート、ストリップ (strip)、又は連続的なロールの形態で与えられ、成形品を形成するために硬化される樹脂よりも先に型と接触して配置できる、繊維複合材料であると理解される。プリプレグは単一方向の繊維で構成してもよく、又は繊維は多方向でもよい。使用においては、プリプレグのいくつかの層は積層物の製品を形成するための硬化より先に積層してもよい。

【0004】

プリプレグの最も基本的な形態は、プリプレグのテープ又はストリップである。これらのテープ又はストリップは、樹脂によって一緒にまとめた単一方向の織物でない繊維を含む。これらのテープは、直線状の繊維が最終的な型に良好な機械的性能を与えるので興味深い。さらに繊維の良好な充填は積層物に必要な樹脂の量を減少させる。しかしながらこれらのテープがその厚みを通してほとんど多孔性を持たないので、多くの層が共に使用されるとき、テープやストリップは硬化した積層物に隙間となる相当な体積の空気を閉じ込める。



## 【 0 0 0 5 】

本出願の目的のために、プリプレグという言葉は繊維が樹脂に嵌め込まれた複合材料だけでなく、それら繊維がその樹脂に接触するようなものにも言及するために使用される。

## 【 0 0 0 6 】

どのように形成されても、このようなプリプレグが厚い積層物製品を製造するために積層されるときには、ある欠点や不利益が生じ得る。厚い積層物製品は一般的に 2 mm 以上の、好ましくは 4 mm 以上の、また 40 mm に達しても良い厚みをもつと理解される。

## 【 0 0 0 7 】

このような厚い製品の特に不利な点は、成形材料の層の中に、又は隣接した層の間に、空気が捕捉され得ることである。積層物の内部、間、又は内部及び間の空気は、完成した硬化製品の中に形成される隙間になりうる。このような隙間は、機械的性能を減少させる積層物を結果として生じ、複合材料の早期破損になり得る。

## 【 0 0 0 8 】

このような隙間の発生を減少させるために多くの技術が提案されてきた。そのような方法の一つは、さらなる成形材料の層が最初の段階で形成される積層物の上に積まれる前に、少数の層が型に積まれ真空を用いて固化されるような頻繁な真空によるデバルキング (debulking) の技術がある。しかしながら、この方法は隙間形成の問題を何とか処理するかもしれないが、2 から 5 % の隙間の含有量は通常まだ存在すると思われる。さらに真空によるデバルキングの技術は、いくらか効果的ではあるが、激しい労働であり、それゆえにコストがかかり、よって望ましくない。

## 【 0 0 0 9 】

隙間形成の問題は、重量の重い材料、例えば  $1200 \text{ g/m}^2$  のガラス繊維の単一方向性テープ、が型の製造に使用されるときに、特に悪化する。型の製造において重量の重い材料を使用することは、その使用は完成品をより少数の層から製造することを可能にし、それによって労力と材料の両方のコストを減少させる

ので、望ましいと理解される。しかしながら、ここでこの種の重量の重い材料が使用されると、そのような材料は一般的にその厚みを通して空気の移動に対して不浸透なので、隙間形成が特に一般的に起こる。

【 0 0 1 0 】

積層物を組み立てる時にプリプレグの層の間に乾燥した補強層を差し挟むことで隙間形成の問題を減少させることができると提案されている。しかしながら、この技術は何とか隙間形成の問題を処理する方向に向かうが、乾燥した補強層の存在が、完成品の相対的な樹脂含有量を減少させ、完成品の強度に有害な効果をもつ場合もある。プリプレグに追加の樹脂を与えることでプリプレグから乾燥した補強層までの樹脂の欠除を補償することは可能であるが、このような樹脂含有量を増加させた材料は、それらの高い粘着性及び低いドレイプ性のために扱うことが困難である。積層物の至るところで樹脂の豊富なプリプレグと乾燥した層の完全な一致がある、又は樹脂の豊富な若しくは乏しい領域が結果として生じることはまた重要である。

【 0 0 1 1 】

上述の差し挟んだ積層物に対する同様な組み立て品は、文献 US - A - 4 3 1 1 6 6 1 に開示されている。この文献は、比較的隙間含有量の低い樹脂-繊維複合品を製造する過程を記載している。その過程は、型の表面に組み立て品を形成する段階を含み、その組み立て品は、樹脂フィルム、繊維補強層、多孔性分離フィルム及びブリーダー層から成る個々の層を含み、各々が個々に積層される。その過程はさらに組み立て品に真空を適用し、組み立て品を加熱して樹脂フィルムを溶かし型の表面から補強層及び多孔性分離フィルムを通してブリーダー層へと上方へ含浸させ繊維補強層及びブリーダー層の両方を完全に飽和させる段階を含む。含浸の段階の後、組み立て品を十分な温度と圧力でさらに加熱し、樹脂の最終的な硬化を達成する。硬化の後、その複合品は、組み立て品からブリーダー層及び分離フィルムを取り除くことによって回収する。

【 0 0 1 2 】

この特定の過程の欠点は、樹脂層、補強層、及びブリーダー層が各々分離して積層され、このことは困難である。また、その過程は、取りつけること及び後に

取り除くことが必要なブリーダー層及び分離フィルムの必要性の為に、不必要に複雑である。上方への含浸によって補強層及びブリーダー層の両方を完全に最後まで湿らせることを達成するために、排出時間及び真空の圧力は、組み立て品中の補強層の厚さに依存する。補強材料の大きな厚さに対して、排出時間はかなりかかり得る。この材料に関連する別の問題は、樹脂フィルムの取り扱いを必要とすることである。これらのフィルムは、積層されるときに型の形状に適合しないような固く、脆く、曲がらない材料であるか、これらのフィルムは、型の中で容易に取り扱え再配置することを妨げるような、柔らかく、べとつく、及び粘着する材料かである。取り扱い中のフィルムの形状は、その組成や温度に依存する。さらなる問題は、補強材料と樹脂材料の最適な比に到達することが困難であることである。特定の組み立て品に対して、樹脂の必要とされる最適な量は試行錯誤で発見しなければならない。別の問題は、組み立て品のテーラリングである。ほとんどの複合構造において、積層物は均一ではない。積層物は通常、低い荷重又は応力の領域で薄く、及び高い荷重又は応力の領域で補強して（厚く）製造する。この過程は、テーラリングと呼ばれる。文献 U S - A - 4 3 1 1 6 6 1 の過程において、テーラリングは、労働の激しい樹脂フィルム及び補強層の両方の適合を要求する。任意のテーラリングが正しく達成されなかった（樹脂／補強繊維の比が積層物中で局所的に最適でない）場合、成形品の構造は害される。

#### 【 0 0 1 3 】

文献 D E - A - 3 5 3 6 2 7 2 は、型における成形前の成形材料から構成部分を製造する方法に関する。この方法に従って、成形前の成形材料は、樹脂材料の層及び繊維材料の層を含む。樹脂層は、積層される前に型（成形前）の形状に形成される。これは、型の形状に支持フィルム（ホイル）を形成し、フィルム上に樹脂材料を噴霧することによって達成される。樹脂層の成形後、乾燥した繊維材料が樹脂層に与えられる。成形前の成形材料は、型の中で圧力（真空）及び熱の両方を適用して加工される。

#### 【 0 0 1 4 】

文献 U S - A - 4 3 1 1 6 1 1 と同様に、排出時間は繊維層の厚さに依存し、結果として、補強材料の厚い層に対して、排出時間は、繊維層の完全な含浸

に達するまでかなりかかり得る。この方法の他の欠点は、型の外で成形材料の構成の間、材料を支持する為に支持フィルムが必要である。従って、この方法に従った製造は、材料を型に積層する前に材料の追加の予備成形段階を必要とするので、複雑かつ非効率的である。最後に特定の構成部分に対して、型の表面の各位置に沿った最適な補強／樹脂の比は、樹脂層及び補強層の両方の厚さは型の形状に依存して変化するかもしれないので、試行錯誤によって確立しなければならない。

【 0 0 1 5 】

前述の両方の方法は、製造環境において、特に、複雑な型及び変化している形状の型を使用する製造環境においては、使用するのに非現実的かつ困難である。前述の方法は、また複雑であり、製造者の多くの専門的知識及び技術を必要とする。

【 0 0 1 6 】

我々は今回、前述の問題が樹脂材料の層及びその少なくとも1つの面に繊維層が結合した層を含む多層成形材料の提供によって解決できることを発見した。

【 0 0 1 7 】

このように、本発明の最初の様相に従って、全ての添付する請求項に記載の予備成形品の多層成形材料が提供される。

【 0 0 1 8 】

繊維層は任意の適切な手段によって樹脂層に取り付けられてもよい。繊維層は、樹脂層の表面の固有の粘着性によって所定の場所に保持されてもよい、又は、一つの代替の配置において、繊維層を樹脂層の樹脂によって部分的に含浸してもよい。

【 0 0 1 9 】

特に好ましい具体例においては、多層成形材料は3つの層を含み、ここで中央の樹脂層はどちらか一方側に結合した繊維層をもつ。

【 0 0 2 0 】

一つの代替の配置において、多層成形材料は5つの層を含み、2つの外側の層は乾燥した繊維層であり、それぞれその内面で樹脂のフィルム層に取り付けられ

る。樹脂フィルム層は、それ自体、中心の（第 5 の）層を形成するさらなる乾燥した繊維層に取り付けられる。この多層成形材料における樹脂層は異なる樹脂から形成されてもよい。

【 0 0 2 1 】

また、乾燥した繊維層を樹脂フィルム層に取り付けて、より大きな多層構造を形成してもよい。またこの多層材料における樹脂フィルム層を異なる樹脂から形成してもよい。

【 0 0 2 2 】

多層成形材料の一つ又はそれ以上の層は従来のプリプレグでもよい。

【 0 0 2 3 】

このように、一つの特に好ましい具体例において、成形材料の外表面は樹脂から遊離しており、それゆえに 2 つの繊維層の存在によって接触面に対して乾燥しており、それゆえに容易に扱うことができる。

【 0 0 2 4 】

一つの代替の配置において、多層成形材料には、少なくとも一つの面に適用される粘着性付与剤又は結合剤の材料があってもよい。

【 0 0 2 5 】

少しも理論に束縛されることを望まないが、本発明の材料は単独で、本発明の成形材料であるさらなる層とともに積層して、又は従来のプリプレグである層と積層して使用するとき、本発明の材料の繊維層は、従来の系の乾燥した補強層と同様の様式で働き、捕捉した空気を積層物の外に通すことを許すと考えられる。

【 0 0 2 6 】

本発明の成形材料から製造される製品、又は本発明の成形材料を含む製品に対する隙間の含有量は一般的に 2 % 以下であり、通常 0 . 5 % 以下である。

【 0 0 2 7 】

本発明の配置における一つの特別な利点は、多層成形材料に存在する樹脂の量を、材料を硬化する時に樹脂の正確な量が乾燥した繊維層に流れ込み硬化する樹脂含有量に減少が無いように、制御することができる。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の成形材料が驚くべきことに、従来の成形材料にまさる多くの利点を提供する。本発明の一つの特別な利点は、成形材料は、従来の成形材料のそれと比較するときにより曲げ易い、すなわち改良されたドレイプ性をもち、それゆえにより複雑な型の製造に使用できるような、改良された取り扱い性能を示すことである。繊維の重量が  $3500 \text{ g/m}^2$  である本発明の成形材料は繊維の重量が  $1700 \text{ g/m}^2$  である相当の従来のプリプレグよりもよいドレイプ性をもつことを発見した。

## 【 0 0 2 9 】

さらに、本発明の成形材料は、型の細部にわたってブリッジする (bridge) ことに著しく低い傾向を示すことを発見した。少しも理論に拘束されることを望まないが、我々は、これは固化及び硬化段階の間に層が互いの上を滑る能力によると考えられる。さらにたとえブリッジング (bridging) が 起こるとしても、本発明の成形材料は、積層物中の隙間を放っておくよりもむしろ全てのブリッジした領域を樹脂で埋める傾向がある。また、少しも理論に拘束されることを望まないが、我々は、これは潜在的な隙間が本発明の材料の優れた空気の輸送性能によって排出され、このように、空気を捕捉しないので、樹脂が潜在的な隙間を埋めることができるという事実によると考えている。この方法により高品質の完成品を得てもよい。このことは、成形材料によって成形面をブリッジングすることによる角のような複雑な成形面における型の面に不完全さが認められてもよい場合に、従来の材料とは対照的である。それゆえに、従来到達し得たものよりも複雑な形状の製品において本発明の成形材料を使用することが可能である。

## 【 0 0 3 0 】

真空固化のもとで加工される従来のプリプレグにおいて、プリプレグの製造の間、一般的に必ずしも完全に最後まで湿らず、完成品の弱い領域になる場合もあるので、補強繊維の乾燥領域を避けることは重要である。しかしながら本発明の成形材料を使用する場合には、プリプレグの製造の間、繊維層は明らかに最後まで湿らないが、加工の間に完全に最後まで湿る。

## 【 0 0 3 1 】

本発明の改良された成形材料がこれらの改良された性能を示すので、従来のプリプレグ技術の使用で可能であったものより重い重量のプリプレグを使用することが可能である。従来の技術で、重い重量のものが製造される時でさえ、それらは取り扱うことが困難であり、またそれゆえに望ましくない。しかしながら本発明の成形材料は改良されたドレイプ性能を示すので、より重い重量のプリプレグさえも容易に取り扱える場合もある。

#### 【 0 0 3 2 】

任意の適切な熱硬化性樹脂を本発明の成形材料の製造に使用してもよい。特に適切な樹脂系はエポキシ系、ポリエステル系、ビニルエステル系、ポリイミド系、シアン酸のエステル系、フェノール系、及びビスマレイン酸イミド系を含む。適切なエポキシ樹脂はビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ビスフェノール F のジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、及び N-グリシジルエーテル、グリシジルエステル、脂肪族及び脂環式グリシジルエーテル、アミノフェノールのグリシジルエーテル、任意に置換されたフェノールのグリシジルエーテル、(メタクリル酸グリシジル、アクリル酸エポキシ、アクリル酸ヒドロキシのような)メタクリル酸エステル群 (methacrylate groups) を含む単量体、及びその混合物を含む。また前述の熱硬化性重合体の変性した混合物も含む。これらの重合体は典型的に、ゴムや熱可塑性プラスチックの添加によって変性する。

#### 【 0 0 3 3 】

任意の適切な触媒を使用してもよい。触媒は使用する樹脂に対応するように選択する。エポキシ樹脂に使用される一つの適切な触媒はジシアンジアミド硬化剤である。その触媒を促進してもよい。ジシアンジアミド触媒を使用する場合には、置換された尿素を促進剤として使用してもよい。適切な促進剤は、Diuron、Monuron、Fenuron、Chlortoluron、トルエンジイソシアナートのビス尿素及び他の置換された同族体を含む。エポキシ硬化剤は Dapson (DDS)、ジアミノジフェニルメタン (DDM)、BF<sub>3</sub>-アミン錯体、置換されたイミダゾール、促進された酸無水物、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、芳香族ポリエーテルアミン、脂肪族アミン付加物、脂肪族アミン塩、芳香族アミン付加物及び芳香族アミン塩から選択して

もよい。また、アクリル酸エステル官能性 (acrylate functionality) を含む系に適切なものは機能的に、光照射でルイス又はブレンステッド酸を遊離させるようなUV光開始剤 (photoinitiator) である。例として、テトラフルオロホウ酸塩又はヘキサフルオロホウ酸塩のような陰イオンを所有するトリアリールスルホニウム塩を含む。

#### 【 0 0 3 4 】

樹脂系はまた、硬化剤のような型の製造に関連する添加剤を含んでいてもよい。完成した型に変化を与えるために、色素、UV安定化剤、かび防止、抗菌及び難燃剤のような他の添加剤を含んでいてもよい。どのような添加剤が加えられたとしても、硬化や固化の段階の間、樹脂の粘度が十分に低いことを確実にすることは重要である。もしそうでないと、乾燥した層を最後まで湿らせないと考えられる。

#### 【 0 0 3 5 】

繊維層又は複数の繊維層を任意の適切な繊維から形成してもよい。適切な繊維は、ガラス繊維、炭素繊維、及びポリエチレン繊維やアラミド繊維のような重合繊維を含む。適切なガラス繊維はE-ガラス、S-ガラス、C-ガラス、T-ガラス、又はR-ガラスから作られるものを含む。適切なアラミド繊維は、登録商標KEVLAR及びTWARON HMで販売されるものを含む。完成品に意図される使用によって性能が要求される場合には、飛行物体等級 (Ballistic grade) のアラミド繊維を利用してもよい。また黄麻や麻のような有機繊維及び変性した有機繊維も使用してもよい。

#### 【 0 0 3 6 】

繊維層はただ1種類の繊維を含んでもよく、又、繊維層で異なる種類の繊維を兼備していてもよい。

#### 【 0 0 3 7 】

繊維は単独で、又は組み合わせで用いてもよい。繊維を、薄織物、刻んだストランドマット、連続なマット、織り物の布、縫い物の布、又は単純な粗紡の形態で使用してもよい。任意の適切な繊維の大きさを使用してよい。特に好ましいのは、単繊維の直径が5から13  $\mu\text{m}$  及び11から136テックスであるE-ガラ



スの紡績糸、又は単繊維の直径が 10 から 16  $\mu\text{m}$  及び 600 から 2400 テックスである E-ガラスの粗紡である。繊維材料は樹脂層上に置く前に予備成形してもよく、又は代わりに、束ねてない繊維を単純に樹脂層上に置いてもよい。

【 0038 】

特に好ましい配置では、繊維はそれらが単一方向であるように配置される。本発明の成形材料が樹脂層の向い合う面に結合する 2 つの繊維層を含む場合は、繊維層は同じ方向に、又は異なる方向に向きを合わせてもよい。特に、サンドイッチ材料のスキン層の繊維方向は、 $0^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $0^\circ \angle 90^\circ$ 、 $+\angle -45^\circ$ 、準等方的又は  $0^\circ \angle +45^\circ \angle -45^\circ$  でもよい。

【 0039 】

樹脂層の粘着性能は、本発明の好ましい様相において、所定の位置でどのように形成されても繊維層を保持するのに十分である。1 つの代替の配置において、繊維は、粘着性を改良するために樹脂層の中に部分的に圧縮 (compact) してもよい。他の代替の配置において、繊維層は樹脂層に対してある粘着性によって保持してもよい。その粘着性は、その製品の製造中に樹脂の繊維層への移動を妨げないことが理解される。

【 0040 】

一つの代替の配置では、粘着性付与剤及び  $\angle$  又は結合剤の材料を多層成形材料の片面又は両面に適用してもよい。好ましくは粘着性付与剤  $\angle$  結合剤を遮光 (light-covering) として適用する。典型的に、粘着性付与剤  $\angle$  結合剤を繊維の重量の 0.5% から 7% までの量で適用してもよい。

【 0041 】

粘着性付与剤  $\angle$  結合剤の存在は多くの機能に役立つ。第一に、材料の表面にある程度の粘着性を与えてもよく、それによって材料の隣接した層が加工の間互いに保持する助けとなる場合もある。

【 0042 】

第二に粘着性付与剤  $\angle$  結合剤の存在は繊維層を安定化することに役立ち、それによってプリプレグの面の保全性を改良する。改良されたプリプレグの面上の繊維層が、織物の又は縫い物の材料よりもむしろ繊維の純粋な粗紡又は粗麻から作

られる場合には、このことは特に重要である。この具体例の材料は、取り扱いの性能を改良し、成形に先立つ取り扱いによってより損傷を受けにくい場合もある。

【 0 0 4 3 】

粘着性付与剤／結合剤が存在する場合には、それはまた、相互作用 (interply) 破壊エネルギーに著しい改善を与えることができる相互作用 (interply) 強化剤として役立つ場合もある。

【 0 0 4 4 】

任意の適切な材料を粘着性付与剤／結合剤として使用してもよい。特に適切な材料は高分子量の樹脂を含む。これらの樹脂を単独で、又は強化剤や硬化剤を含む添加剤との組み合わせで使用してもよい。

【 0 0 4 5 】

粘着性付与剤／結合剤を、キャリア溶媒 (carrier solvent) を使用する噴霧、ホットメルト法、又は乾燥粉末の適用を含む、任意の適切な手段によって材料に適用してもよい。特に好適な配置では、粘着性付与剤／結合剤は、単一な被膜よりもむしろ繊維の表面上に個別的な粒子を形成する。粘着性付与剤／結合剤は、製造中、任意の適当な時に、材料に適用してよい。

【 0 0 4 6 】

繊維層における繊維、又は繊維層それ自体の構造の配置は、最終的な完成品に示される、必要な性質に依存して変えてもよい。例えば、製品が高性能の複合の成形道具である場合には、連続的な長さをもつよりもむしろ個別の補強領域を使用することが好ましい。従来、これらの小さな領域は大きさ約  $300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$  である。補強の個別の領域をもつ繊維材料の使用はある範囲の利点を提示するが、それらの使用は激しい労働であるので、それらは過去に製作者によって必ずしも一般的に認められなかった。このことは特に、型の大きさが大きく、数個の層を含む場合である。この点について、例えば、複合の道具の製作においては、型は約20層で作られ、大きさ20から  $50\text{ m}^2$  である場合もあることに注意する。

【 0 0 4 7 】

本発明に合致する成形材料は、所望の大きさに繊維材料の部分を樹脂層に置くことによって容易に形成される場合もあることが理解される。このように、本発明のさらなる好ましい様相に従って、その、又はそれぞれの繊維層が繊維材料の個別の部分を含む成形材料を提供する。このように繊維層は不連続であってもよい。

【 0 0 4 8 】

この方法で形成された材料に関係する利点は、製作者が単純に材料を広げることができ、例えば、正方形の繊維材料を個々に取りつける必要性が不要となることである。従来の材料とは、これら繊維の個別の領域を伴う材料は道具の輪郭に一致して重なり、隙間の形成を導く型のブリッジング領域の危険性はさらに最小化される。この種の材料にある減少した繊維の長さはまた、完成した積層物に生じる圧力を減少させる。これらの圧力は熱収縮又は硬化収縮に由来し、層間剥離又は道具の形状変化にさえ帰着する。

【 0 0 4 9 】

本発明の成形材料の繊維層を形成するために使用する繊維材料の個別のパネルは、好ましくは 300 mm × 300 mm の正方形である。成形材料が樹脂層の向い合う面に置かれる 2 つの繊維層を含む場合には、個別のパネルは、好ましくは、上側の層のパネル間の接合箇所が下側のパネル間のものとずれるように配置される。このように材料の固有の強度を落とさない。

【 0 0 5 0 】

本発明の成形材料は、樹脂層がその又はそれぞれの繊維層と接触することにより容易に形成される場合もある。

【 0 0 5 1 】

このようにして、本発明の第二の様相に従って、繊維層が樹脂層と接触して配置されるような上述の本発明の第一の様相と一致する成形材料の形成方法を提供する。繊維層は樹脂層の中に部分的に圧縮してもよい。圧縮は圧縮ローラによって達成される場合もある。

【 0 0 5 2 】

本発明の成形材料は任意の適切な方法で作ってもよい。しかしながら、ホット

メルト法が特に好ましい。

【 0 0 5 3 】

一つの方法において、触媒及び任意の添加剤と混合した樹脂が、好ましくは、繊維層に接触するより先に、シリコーン化した (siliconised) 紙の基質のようなある支持体の上にコートされる。樹脂は、好ましくは従来のフィルマー (filmer) を使用して基質上にコートされる。このコートは、好ましくは、上昇した温度で基質上に置く。選択される温度は使用する樹脂に依存するが、しかしながら適切な温度は 60℃ の領域内であると考えられる。

【 0 0 5 4 】

支持体上にコートされる樹脂の重量は完成したプリプレグに要求される性質に依存すると考えられる。しかしながら、その重量は一般的に 20 から 1200 g / m<sup>2</sup> である。

【 0 0 5 5 】

コートされた基質は約 5℃ の冷えた板上を通過し樹脂の温度を下けてもよい。

【 0 0 5 6 】

樹脂層の両側に置かれる繊維層をもつ成形材料を形成することが望ましい場合には、いくつかの方法が利用できる。一つの方法においては、2つのプリプレグを上述のように形成し、基質を除去して、次に2つのプリプレグを一緒に置いた樹脂の2つの側面と結合させ、ここで繊維の側面がお互いから離れて置かれ、それらが結果として生じるサンドイッチの外面にあるようにする。2つの樹脂層を一つにするときには、結果として生じる成形材料は、それぞれの面で繊維層に結合する中央の樹脂層をもつ。

【 0 0 5 7 】

一つの代替の配置において、上述のように製造された樹脂層及び一つの繊維層を含む成形材料をひっくり返して乾燥した繊維層の上に置くようにし、支持体を除去して、次にある繊維層を露出した樹脂の面の上に置いてもよい。

【 0 0 5 8 】

他の方法では、キャリアの布又は薄織物は樹脂のフィルムで両面にコートし、乾燥した繊維層は樹脂フィルムのそれぞれの面に結合する。

## 【 0 0 5 9 】

さらに代替の方法では、繊維層は支持体として置かれ、次に樹脂層をその上にコートする。第二の繊維層を容易に露出した面上に置いてよい。

## 【 0 0 6 0 】

加工過程は機械化してもよく、又バッチプロセス又は連続過程としてもよい。

## 【 0 0 6 1 】

一度本発明の成形材料を形成すると、それを伸ばしてもよい。ある差し挟み材料を使用してもよい。特に適切な差し挟み材料は、ポリエチレンの差し挟みである。

## 【 0 0 6 2 】

本発明の成形材料は必要とされるまで、容易に保管してもよい。貯蔵寿命は樹脂系に依存すると考えられる。材料は 0 以下の温度で貯蔵するのが好ましい（最も好ましいのは  $-1.8^{\circ}\text{C}$  から  $-4^{\circ}\text{C}$  である）。周囲の温度では、樹脂系及び繊維重量に依存して、製品は 5 から 55 日の範囲の貯蔵寿命をもつ。貯蔵寿命の期間の満了後、従来のプリプレグの性能や性質をもつと考えられるが、製品はまだ使用できる。

## 【 0 0 6 3 】

本発明の、又は本発明の第二の様相と一致して作られた成形材料は、単独で、本発明の成形材料のさらなる層と積層して、又は従来のプリプレグ材料と積層して使用してもよい。材料は任意の適切な方法で加工してもよく、好ましくは高品質の積層物を形成するために真空加工法によって硬化する。

## 【 0 0 6 4 】

本発明の成形材料のさらなる利点は、厚い断面、すなわち一つが 4 mm 以上の厚みを持ち、好ましくは約 10 mm であるが、中間の固化におけるデバルキングの段階を要求しない一つの操作で製造してもよい。

## 【 0 0 6 5 】

縦の成形面がコートされる場合は、本発明の成形材料の組み合わせは、好ましくは、従来の材料の高い粘着性が本発明の材料を所定の場所に保持することを助けるため、従来のプリプレグとの組み合わせで使用される。代わりに粘着性付与

剤／結合剤でコートした本発明の成形材料を使用してもよい。

【 0 0 6 6 】

本発明の成形材料は、プリプレグのテープとの組み合わせでの使用に特に適切である。本発明の材料が隙間の形成を減少させる又は予防さえするようにテープの通気を許すので、本発明の成形材料とプリプレグのテープとの組み合わせは特に有利である。さらに、硬化において繊維が最後まで完全に湿り高品質の積層物が形成されるので、その配置は、乾燥した又は部分的に最後まで湿った繊維をもつ低品質のテープでさえも使用することを許す。

【 0 0 6 7 】

使用において、一度積層物の層を型の中に置くと、樹脂は硬化する。硬化の計画は、温度が樹脂の粘度が低い点に保たれるように、選択することが望ましい。選択する硬化の計画は使用する樹脂に依存する。

【 0 0 6 8 】

積載した空気を十分に除去できることを確実にするため乾燥した繊維層が真空系と接触することを確実にするために注意を払う場合には、本発明の材料の加工において特に改善された結果が得られる。乾燥した繊維層と真空系との間の接触を達成する一つの方法は、従来のもより大きい本発明の成形材料を切断し、次にそれを空気の通気性媒体を通して真空系に結び付けることである。適切な媒体は、織物でない通気性体、織物の通気性体、又は乾燥した繊維のストランド、又は粗麻を含む。適切な織物でない通気性体は  $150 \text{ g/m}^2$  のナイロンのフェルト材料を含む。

【 0 0 6 9 】

必要な場合には、コートを手型に適用してもよい。コートは従来のゲルコート系を含んでもよい。適切なゲルコート系は、様々な充填剤及び色素と合わせたエポキシ系を含む。ポリエステル又はビニルエステルのゲルコートもまた使用してもよい。

【 0 0 7 0 】

これらのゲルコートが十分な結果を提供する一方で、それらを使用するためには激しい労働である。我々は今回、型に最も接近した層として使用される本発明

の改良された成形材料の使用によって、改良されたコートを得られる場合があることを発見した。改良された成形材料は、一方の面に軽量の織物の布、及び他方の面に織物でない薄物 (tissue) をもつ樹脂層を含む。型に面する織物の布を道具に適用し、従来の成形材料か本発明に合致する成形材料かどちらかで支持されるこの材料は、実質的に小さな穴のない又は表面が多孔質でない高品質な表面を与える。

#### 【 0 0 7 1 】

このように本発明のさらなる様相に従って、各面に繊維層が結合する樹脂層を含む境界層の製造に使用される成形材料を提供する。一つの面に結合する材料は、好ましくは織物の材料であり、反対側の面に結合する層は、好ましくは織物でない。繊維層は、好ましくはガラス繊維から製造される。軽量の繊維層は典型的には  $20 \text{ g m} / \text{m}^2$  である。

#### 【 0 0 7 2 】

織物である境界層は一般的に固化の過程の間に最後まで湿る。任意の適切な織物の布を使用してもよい。しかしながら、特に好ましい配置においては、その材料は良好な光に対する安定性をもち完成した製品の外観を改良するように選択される。

#### 【 0 0 7 3 】

本発明の成形材料を広範囲の製品の製造において使用してもよい。例としては、ボートの船体、帆柱、円材のような海洋産業、機体部分のような航空宇宙産業、自動車、バン、又はトラックの車体のようなモーター産業、サーフボード、セールボード、又は自転車やホッケー用打球棒のような他のスポーツ用品のようなスポーツ産業で使用する製品、及び、複合道具、複合管、又は風力タービンで使用するもののようなタービン翼のような、他の産業で使用するもの、を含む。

#### 【 0 0 7 4 】

このように本発明のさらなる様相に従って、本発明の第一の様相の成形材料から製造される、又は本発明の第二の様相に合致して作られる製品の品目を提供する。また成形材料がある型と接触して置かれ、次に硬化することが許されるよう

な製品の品目を形成する方法を提供する。

【 0 0 7 5 】

本発明の成形材料を単独で使用しても、本発明と一致する成形材料、又は従来の成形材料の一つ又は多くの層と積層してもよい。

【 0 0 7 6 】

本発明は今回、添付の図表を参照して、例によって記載される。

【 0 0 7 7 】

図 1 に示すように、本発明の成形材料 1 は、繊維層 3、及び反対の面に置かれる繊維層 4をもつ中央の樹脂フィルム 2 を含む。

【 0 0 7 8 】

使用においては、この材料 1 を道具の表面 4 に置く。その材料は本発明の他の材料、又は従来のプリプレグと積層してもよい。図 2 に説明される配置において、本発明と一致する成形材料の 2 つの層を従来のプリプレグ 5 の層で差し挟んでもよい。この積層物は、好ましくは、穴の開いていないフィルム 6、通気性材 7 及び真空フィルム 8 によって囲まれる。この真空フィルム 8 を密閉剤によって道具に対して封をし、硬化の過程の間、真空ライン 10 を通じて空気を除去する。

【 0 0 7 9 】

硬化は、好ましくは、周囲以上の温度で果たされる。

【 0 0 8 0 】

ガラス粗紡 11 を境界線エアブリード (perimeter air bleed) を援助するために利用してもよい。これらのガラス粗紡が特に有利であることは、加工のゼロブリードモード (zero bleed mode) を使用することであった。ガラス粗紡を、積層物からの空気の除去を援助するために、穴の開いていないフィルムを通して置く。さらに空気の除去を援助するために、ガラス粗紡をパネルの中央に、穴の開いていないフィルムを通して置く。これらは空気をパネルの中心から抜き取ることを許し、また、積層物の中で本発明の成形材料を z 軸と一緒に結合させ、それによってさらに空気の除去を援助する。

【 0 0 8 1 】

サンドイッチ型の積層物を一つの操作で作るときには、芯にエアブリードホ



ール (air bleed hole) をもつことが有利である。これらは空気が下にある積層物から逃げることを許し、このようにして、発泡ブロック (foam block) の下で材料の任意の閉鎖を避ける。また、境界線を囲んだ芯のより低い面におけるソーカット (saw cut) を、芯の縁での任意の閉鎖効果を除去するのに使用してもよい。そのソーカットは典型的に深さ 2 mm、幅 1 mm であり、各 8 cm 間隔で端までの長さ 8 cm である。

#### 【 0 0 8 2 】

図 3 に説明される器具は、図 2 と非常に似ているが、大きな積層物に使用するのに適している。

#### 【 0 0 8 3 】

適切な固化の計画は、例えば 4 時間の間 10 ポイズから 100 ポイズのような樹脂の粘度が低く、樹脂が繊維層又は複数の繊維層を最後まで湿らせるのに十分な時間の間低いままである温度を保持することを含む。典型的な固化の計画は、25℃から70℃まで上げ、4時間の間70℃に保ち、85℃に上げ、10時間の間85℃に保つ。この計画において典型的な樹脂粘度は、40ポイズに下がり、4時間の保持時間の終わりで100ポイズに上がるにすぎない。70℃又は80℃までの上昇速度は重要ではない。しかしながら、それらは通常0.1から10℃/分の範囲内にある。

#### 【 0 0 8 4 】

##### 例 1

本発明に従うプリプレグは、 $500 \text{ g/m}^2$  の単一方向である E-ガラスの繊維物の補強材を、 $430 \text{ g/m}^2$  の樹脂層の向い合う側面に置くことで形成される。このプリプレグは、30重量%の樹脂含有量である 1200 E-ガラスの従来のプリプレグのテープの層で差し挟んだ。両方の種類のプリプレグにおいて、使用する樹脂は、SP System of Structural Polymer(Holding)Limited of Isle of Wight から利用できる SP 系 SE90 であった。この樹脂は流動性が高く、85 から 120℃で硬化し、促進ジシアンジアミド硬化剤によって硬化する非靱性のエポキシプリプレグである。SE90 プリプレグはエポキシプリプレグである。

#### 【 0 0 8 5 】

積層物を次に、ナイロンの剥離層及び微孔質の剥離フィルム、150gの織物でない通気性材料の層及び不浸透のナイロン真空袋で覆った。

【0086】

90%真空を適用し、組み立てた物を周囲の温度から70℃まで0.3℃/分で加熱した。次に温度を4時間の間70℃に保持した。次にその温度を120℃まで上げて、次に1時間の間保持した。次に積層物を周囲の温度まで冷却し、積層物を分解し試験した。

【0087】

試験において、乾燥した補強層は完全に最後まで湿っており、積層物には捕捉された空気は無かったことを認めた。

【0088】

積層物の隙間の含有量を、空気中及び水中における試料の重量を量ることにより、試料の比重を測定することで決定した。次に積層物を650℃のオーブンの中に入れて、樹脂を燃焼した。重量の欠損及び樹脂並びにガラスの密度より、隙間の含有量が計算される。測定は隙間の含有量が0.25%以下であることを示した。最終的な繊維の体積の割合は56%だった。

【0089】

本発明の成形材料が2つ又は3つの層をもつように記載するが、本発明に一致する多層成形材料を、本発明の成形材料のいくつかの層との一緒の組み合わせによる3層以上を含む配列で、製造者に提供してもよいことが理解される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に従った3層の成形材料の図である。

【図2】

本発明の成形材料の製造に使用される器具の図である。

【図3】

代替の器具の図である。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 B32B27/12 C08J5/24 B29C70/06  |  | Int. Appl. No.<br>PCT/GB 99/03667                                    |
|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 B32B C08J B29C  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |  |  |
| Category *  | Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages                  | Relevant to claim No.  |
| X   | EP 0 224 064 A (DORNIER GMBH)<br>3 June 1987 (1987-06-03)<br><br>the whole document                  | 1-3, 8,<br>12, 18,<br>20, 21   |
| X   | DE 35 36 272 A (MESSERSCHMITT BOELKOW<br>BLOHM) 16 April 1987 (1987-04-16)<br><br>the whole document | 1, 5, 8,<br>10, 15,<br>18, 20, 21                                    |
| X   | EP 0 807 514 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP)<br>19 November 1997 (1997-11-19)<br><br>the whole document | 1, 6, 8,<br>10, 12,<br>15, 16,<br>20, 21                             |
| -/-   |  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.  |  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |  |  |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)<br>"O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>"Z" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>8 February 2000  |  | Date of mailing of the international search report<br><br>18/02/2000 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.O. 6818 Patentstr. 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 37 051 epo nl<br>Fax (+31-70) 340-3016  |  | Authorized officer<br><br>Ibarrola Torres, O                         |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Patent Application No.  
 PCT/GB 99/03667

| C. (Contrasting) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |  |
|--|---|--|
| Category   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.                      |
| X  | US 3 790 432 A (FLETCHER J ET AL)<br>5 February 1974 (1974-02-05)<br><br>column 3, line 21 - column 4, line 19              | 1-3, 5, 8,<br>10, 12,<br>15, 18,<br>20, 21 |
| X  | DE 32 43 925 A (SIEMENS AG)<br>30 May 1984 (1984-05-30)<br><br>the whole document   | 1-3, 5, 8,<br>10, 12,<br>18, 20, 21        |
| X  | GB 1 248 060 A (IMPERIAL CHEM. IND.)<br>29 September 1971 (1971-09-29)<br><br>the whole document                            | 1-3, 8,<br>12, 18,<br>20, 21               |
| X  | US 4 311 661 A (PALMER RAYMOND J)<br>19 January 1982 (1982-01-19)<br><br>claims; figure                                     | 1, 5, 8,<br>10-12,<br>18, 20, 21           |
| X  | US 5 431 995 A (NAKAI KIYOTAKA ET AL)<br>11 July 1995 (1995-07-11)<br><br>column 2, line 8 - column 5, line 62;<br>figure 1 | 1-3, 5, 8,<br>10-12,<br>14, 18,<br>20, 21  |

Form PCT/ISA270 (continuation of second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/GB 99/03667

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0224064 A                              | 03-06-1987          | DE 3542217 A               | 04-06-1987          |
| DE 3536272 A                              | 16-04-1987          | NONE                       |                     |
| EP 0807514 A                              | 19-11-1997          | US 5785285 A               | 28-07-1998          |
|   |                     | JP 10057013 A              | 10-03-1998          |
|   |                     | US 5912195 A               | 15-06-1999          |
|   |                     | US 5908528 A               | 01-06-1999          |
| US 3790432 A                              | 05-02-1974          | NONE                       |                     |
| DE 3243925 A                              | 30-05-1984          | EP 0110332 A               | 13-06-1984          |
| GB 1248060 A                              | 29-09-1971          | BE 743080 A                | 12-06-1970          |
|   |                     | DE 1963563 A               | 02-07-1970          |
|   |                     | FR 2026433 A               | 18-10-1970          |
|   |                     | NL 6918875 A               | 22-06-1970          |
| US 4311661 A                              | 19-01-1982          | NONE                       |                     |
| US 5431995 A                              | 11-07-1995          | JP 5318471 A               | 03-12-1993          |

## フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 クロシク, ピーター

イギリス国, プリマス ピーエル4 8エ  
スタブリュ, セイント ジューズ, クレイ  
ヴン アヴェニュー 57

Fターム(参考) 4F100 AD11B AD11C AG00B AG00C

AJ01B AJ01C AK01A AK04B  
AK04C AK21A AK33A AK41A  
AK47B AK47C AK49A AK53A  
AK80A AL06B AL06C AS00D  
AS00E BA02 BA03 BA04  
BA05 BA06 BA07 BA14 DG01B  
DG01C DG12D DH01B DH01C  
EJ83B EJ83C GB33 GB51  
GB87 JB13A